

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

特開昭62-133113

007206753

WPI Acc No: 1987-203762/198729

XRAM Acc No: C87-085531

Heat-resistant, high strength polyester fibre - includes  
phosphorus-contg. aromatic copolyester having thermotropic liq. crystal  
property

Patent Assignee: NIPPON ESTER CO LTD (NPEC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62133113	A	19870616	JP 85271959	A	19851203	198729 B
JP 94035687	B2	19940511	JP 85271959	A	19851203	199417

Priority Applications (No Type Date): JP 85271959 A 19851203

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 62133113	A	7		
-------------	---	---	--	--

JP 94035687	B2	6	D01F-006/84	Based on patent JP 62133113
-------------	----	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 62133113 A

The fibre consists of a copolyester with thermotropic liquid crystal property in which a unit of formula (I) accounts for 5-95 (20-40) mol.% of total units constituting main chain. The fibre has a limiting viscosity of at least 0.5 (3.0-6.0), a tensile strength of at least 5 (pref. at least 10 g/d), and a tensional elastic modulus of at least 100, (pref. at least 500 g/d). In (I) Ar' = trivalent aromatic gp.; Aromatic ring may have substs. The copolyester consists of 5 to 95 mol.% of unit of formula (I) and 95 to 5 mol.% of unit of formula -O-Ar2-CO-(II), where Ar2 = divalent aromatic gp. Pref. Ar1 in (I) and Ar2 in (II) are benzene and naphthalene rings. (I) is derived from P-contg. aromatic diol component and aromatic dicarboxylic acid component.

ADVANTAGE - The polyester fibre has high strength and elastic modulus and good heat resistance and flame retardance.

0/0

Title Terms: HEAT; RESISTANCE; HIGH; STRENGTH; POLYESTER; FIBRE; PHOSPHORUS ; CONTAIN; AROMATIC; CO; POLYESTER; THERMOTROPIC; LIQUID; CRYSTAL; PROPERTIES

Derwent Class: A23: F01

International Patent Class (Main): D01F-006/84

International Patent Class (Additional): C08G-063/68

File Segment: CPI



の引張強度が15g/d 以上、引張弾性率が500g/d 以上である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載のポリエステル繊維。

### 3. 発明の特徴な説明

(廣義上の利用分野)

本発明は、含リン芳香族ジオールと芳香族ジカルボン酸とからなるアリレート単位を有するサモトロビック液晶性コポリエステルからなる、耐熱性、難燃性に優れた高強度、かつ高弾性率のポリエステル繊維に関するものである。

### （従来の技術）

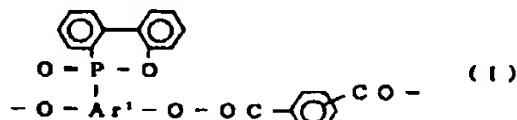
従来、耐熱性高分子として全芳香族ポリエステル（ポリアリレート）が知られている。一般に、全芳香族ポリエステルは、物性に優れているにもかかわらず、非常に融点が高く、また同時に溶融粘度が高いため、高温高圧で加工しなければならないという極めて不都合なものであり、その上、高温に長時間暴露することは、ポリエステルの分解の面から見ても得策ではなく、経済的にも不利である。

である。

### (課題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成するべく観察研究の結果、特定の構造のサーモトロピック液晶性を有する含リンボリエスチルを織物とすることが有効であることを知見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、次のとおりである。  
主鎖を構成する単位の5~95モル%が下記構造式(1)で表される単位であるサーモトロピック液  
晶性を有するコポリエステルからなり、極限粘度  
が0.5以上であって、かつ引張強度が5g/d以上、  
引張弾性率が100%/d以上であることを特徴とす  
るポリエステル繊維。



〔Ar'は3価の芳香族基を示す。ただし、芳香環は置換基を有していてもよい。〕

本発明の繊維を形成するポリエステルは、前記構造式(1)で表される単位を5~95モル%、好み

近時、加工性に優れたサーモトロピック液晶性を有するポリエステルからなる繊維が注目されており、盛んに研究されている(例えば、特公昭55-482号等)。

しかしながら、従来提案されているサモトロピック液晶性を有するポリエステルは、溶融加工性が十分でなかったり、大部分が單に紡糸したままの繊維(as spun fiber)では、5 g/d 以下の強度しか有しておらず、熱処理を施して初めて高強度の繊維となるものであり、操業上問題を残していた(例えば、特公昭55-20008号)。また、特に難燃性の要求される用途に使用するには、難燃性が十分でないという問題を有していた。

### (発明が解決しようとする問題)

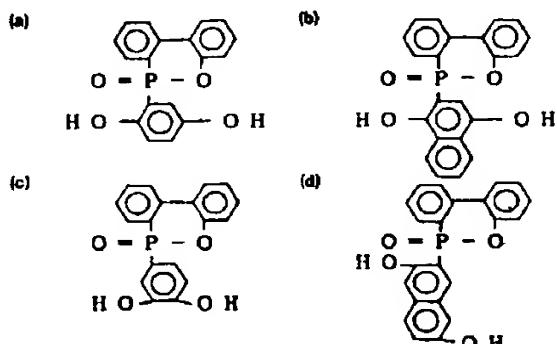
本発明は、従来のサーモトロピック液晶性を有するポリエステルの欠点を解消し、高温で使用するのに特に適するポリエステル繊維を提供することを目的とするものであり、耐熱性が良く、しかも高度な織織性をも有した、新規な高強度、高弾性率のポリエステル繊維を提供しようとするものである。

しくは10~80モル%、より好ましくは20~40モル%含有するチーモトロビック液晶性を有するコポリエステルで、良好な溶融纺糸性を有するものであり、通常、融点が350℃以下、好ましくは300℃以下のものである。構造式(I)で表される単位が多すぎると強度が低下し、一方、少なすぎると融点が高くなりすぎたり、難燃性が低下する。

構造式(1)におけるAr<sup>1</sup>としては、ベンゼン環及びナフタリン環が最も好ましい。また、構造式(1)において芳香環の水素原子は炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基もしくはハロゲン原子で置換してもよい。

構造式(1)の単位は、含リン芳香族ジオール成分と芳香族ジカルボン酸成分とから構成されるものである。

合リン芳香族ジオールの具体例としては、次の式(4)～(6)で表されるものが挙げられるが、特に好みしいものは、式(4)及び式(6)で表されるものである。



芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸(TPA)及びイソフタル酸(IPA)が好適であり、TPAとIPAとをモル比で100:0~0:100、好ましくは100:0~50:50、最適には100:0~80:20の割合で用いるのが適当である。

構造式(I)の単位とともにコポリエステルを形成する第2の単位は、構造式(I)の単位とともに溶融纺糸性の良好なサーモトロピック液晶性を有するコポリエステルを形成するものであればよいが、下記構造式(II)で示されるオキシカルボン酸残基からなる単位及び下記構造式(III)で示される

の成分を共重合してもよく、そのような共重合成分としては、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ナフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明の織維を形成する、好ましいコポリエステルの一例として、構造式(I)で表される単位が前記式(II)で示される9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)ホスファフェナントレン-10-オキシド(PHQ)とTPA/IPAとから誘導される単位、構造式(II)で表される単位が4-ヒドロキシ安息香酸(4HBA)残基からなる単位であるコポリエステルについて、その製造法の一例を説明する。

(イ) TPA/IPAからなる酸成分とPHQのジアセテート体(PHQ-A)からなるジオール成分と4HBAのアセテート体(4HBA-A)からなるオキシカルボン酸成分とヒドロキシル基とカルボキシル基とが当

るアリレート単位が好ましく、特に前者が好ましい。



ここで、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は2価の芳香族基を示し、具体的には、ベンゼン環及びナフタリン環が好ましく、ベンゼン環及びナフタリン環の水素原子は炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい。

これらの具体例としては、4-ヒドロキシ安息香酸残基、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸残基、ハイドロキノンテレフタレート残基、ハイドロキノンイソフタレート残基、1,4-ナフトハイドロキノンテレフタレート残基、2,6-ナフトハイドロキノンテレフタレート残基、レゾルシンテレフタレート残基等が挙げられるが、最も好ましいものは、4-ヒドロキシ安息香酸残基である。

また、溶融纺糸性の良好なサーモトロピック液晶性コポリエステルを形成する範囲で、上記以外

量となる量(及び好ましくは同時に全カルボキシル基の量の0.01~0.25倍当量の無水酢酸)もしくは(ロ)TPA/IPAからなる酸成分とPHQからなるジオール成分と4HBAからなるオキシカルボン酸成分とヒドロキシル基とカルボキシル基とが当量となる量及び全カルボキシル基の量の1.05~1.25倍当量の無水酢酸を反応器に仕込み、常圧下、150℃程度の温度で約2時間程度エステル化反応もしくは酸交換反応させる。その後順次昇温し、必要なら減圧しながら酢酸を溜出させ、酸交換反応させる。その後、最終的に通常250~350℃の温度下、1トルル未満の高減圧下に数十分~数時間、溶融相又は固相で重結合反応させることによって、本発明の織維を形成するコポリエステルを得ることができる。

通常、重縮合反応には触媒が用いられるが、本発明におけるコポリエステルの製造には、各種金属化合物及び有機スルホン酸化合物の中から選ばれた1種以上の化合物が用いられる。

かかる金属化合物としては、アンチモン、チタ

ン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、ナトリウムあるいはコバルト等の化合物が用いられ、一方、有機スルホン酸化合物としては、スルホサリチル酸、オースルホ無水安息香酸等の化合物が用いられる。特に好ましいものは、ジメチルスズマレートやオースルホ無水安息香酸である。

触媒の添加量は、ポリエステルの構成単位1モルに対し通常  $0.1 \times 10^{-4}$  ~  $100 \times 10^{-4}$  モル、好ましくは  $0.5 \times 10^{-4}$  ~  $50 \times 10^{-4}$  モル、最適には  $1 \times 10^{-4}$  ~  $10 \times 10^{-4}$  モルが適当である。

なお、重縮合反応の過程でポリエステルの構成単位の種類によっては固化し、固相状態となる場合もあるし、溶融状態のまま重縮合できる場合もある。

本発明におけるコポリエステルは、織維にした状態で、極限粘度(η)が0.5以上であることが必要であり、好ましくは1.0 ~ 10.0、最適には3.0 ~ 6.0である。(η)がこの範囲より小さいと耐熱性を始めとする各種の物理的、機械的特性値が

劣り、一方、(η)がこの範囲より大きいと溶融粘度が高くなりすぎて流动性等が損なわれたり、融点が高くなりすぎて紡糸温度を著しく高くしなければならなくなったりして好ましくない。

また、本発明のポリエステル織維とするのに好適なサーモトロピック液晶性ポリエステルの熱的特性値としては融点330℃以下、熱変形温度155℃以上、好ましくは融点300℃以下、熱変形温度180℃以上、最適には融点280~300℃、熱変形温度180~230℃であるのが、耐熱性と各種の物理的、機械的特性値とを両立させる点で適当である。

このようにして得たポリエステルを、汎用の紡糸装置、例えば、ポリエチレンテレフタレート用の紡糸装置を用いて常法に従って溶融紡糸し、引張強度5g/d以上、引張弾性率100g/d以上のポリエステル織維を得ることができる。

ポリエステル織維が引張強度5g/d以上、引張弾性率100g/d以上という特性値を有していないとポリエステル織維としての前記した各種の物理的、機械的特性値が劣り好ましくない。

④ 融点と熱変形温度が比較的近いため、耐熱性と物理的、機械的特性を兼備している。

⑤ ポリエステルの側鎖にリン原子を有しているため、高度の難燃性を有している。

#### (実施例)

次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

(η)は、フェノールと四塩化エタンとの等重量混合溶媒を用い、20℃で測定した溶液粘度から求めた。

融点は、バーキンエルマー社製 DSC-2 型差走査熱量計を用いて測定し、熱変形温度はJIS K 7207に準拠して、大荷重にて測定した。

難燃性は、UL94 規格による難燃性の級(VB, V-2, V-1, V-0)ならびにJIS K 7201規格による限界酸素指数(LOI)により判定した。

また、サーモトロピック液晶性は、ホットステージ付Leitz偏光顕微鏡で確認した。

#### 実施例1

反応装置にPBA-Aと4RBA-Aと無水酢酸をモル比

本発明のポリエステル織維は、好ましくは引張強度15g/d以上、引張弾性率300g/d以上、より好ましくは引張強度20g/d以上、引張弾性率500g/d以上という特性値を有するものである。一般に、引張強度及び引張弾性率が大きいポリエステル織維を得るには、紡糸するコポリエステルの(η)を大きくし、(η)の大きい織維とすればよい。

なお、本発明のポリエステル織維は、紡糸したままの状態で十分高強度を示すが、特に高強度が必要とされる場合には、熱処理を施すことにより強度を高めることができる。

#### (作用)

本発明によれば、高強度、高弾性率の耐熱性合成織維として優れた物性を有するポリエステル織維を得ることができるが、その作用は以下のとおりである。

(i) サーモトロピック液晶性コポリエステルであるため、溶融紡糸性に優れている。

④ 重合度が高く、強度、弾性率が特定の値以上の織維が得られ、織維として極めて有用である。

で 2.5 : 7.5 : 2 及び PHQ-A と等モルの TPA を仕込み、触媒としてジメチルスズマレートをポリエステルの構成単位 1 モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、150℃で 2 時間混合しながら反応させた。この反応物を常圧下、250℃で 2 時間、さらに、50トルとして、260℃で 2 時間反応させた。次いで、この反応物を 0.1トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 320℃まで温度を上げて、合計 3 時間溶融重合した。

得られたコポリエステルは、〔 $\eta$ 〕 5.41 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを常法に従って、直径 0.15 mm の紡糸孔を有する紡糸口金を用いて、紡糸温度 330℃、紡糸速度 100m/分で溶融紡糸し、750d/36f のポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 2

反応装置に PHQ とレゾルシン (RS) と 4HBA と無水酢酸をモル比で 3 : 1 : 6 : 15 及び PHQ と RS の和と等モルの TPA/IPA (モル比 90/10) を仕込み、触媒としてジメチルスズマレートをポリエステル

の構成単位 1 モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、150℃で 2 時間混合しながら反応させた。この反応物を減圧下、250℃で 2 時間、さらに、50トルとして、260℃で 2 時間反応させた。

次いで、この反応物を 0.1トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 310℃まで温度を上げて、合計 5 時間溶融重合した。

得られたコポリエステルは、〔 $\eta$ 〕 2.99 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを実施例 1 と同様に紡糸してポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 3

反応装置に PHQ とハイドロキノン (HQ) と 4HBA と無水酢酸をモル比で 4 : 1 : 5 : 18 及び PHQ と HQ の和と等モルの TPA/IPA (モル比 80/20) を仕込み、触媒としてジメチルスズマレートをポリエステルの構成単位 1 モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、150℃で 2 時間混合しながら反応させた。この反応物を常圧下、250℃で 2 時間、さらに、50トルとして、260℃で 2 時間反応させ

た。次いで、この反応物を 0.1トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 320℃まで温度を上げて、合計 4 時間溶融重合した。

得られたコポリエステルは、〔 $\eta$ 〕 1.25 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを実施例 1 と同様に紡糸してポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 4～10、比較例 1～3

第 1 表に示したモル比の PHQ-A, 4HBA-A, HQ-A (HQ のジアセテート体) 及び TPA/IPA を使用して実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 11～13

実施例 1 において PHQ-A の代わりに他のリン化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を得た。

なお、第 1 表中において実施例 11～13 の PHQ の数値の前の b, c, d は、それぞれ前記の構造式 (a), (b), (d) の有機リン化合物のジアセテート体を用いたことを示す。

#### 参考例 1

反応装置に、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体 (BHEET) を予備重合したものと 4HBA-A をモル比が 4 : 6 となるように仕込み、触媒として三酸化アンチモンをポリエステルの構成単位 1 モルに対し  $2 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、250℃で 1 時間混合しながら反応させた。この反応物をさらに 50トルとして、260℃で 2 時間反応させた。次いで、この反応物を 0.1トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 290℃まで温度を上げて、合計 3 時間溶融重合した。

得られたコポリエステルは、〔 $\eta$ 〕 0.70 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを実施例 1 と同様に紡糸した結果、得られた繊維の引張強度は 3.7g/d に過ぎなかった。

#### 参考例 2

テレフタル酸ジクロリド/イソフタル酸ジクロリドの比が 50/50 の混合酸ジクロリドの塩化メチ

レン溶液とビスフェノールA(BA)のアルカリ水溶液とから、界面重合法により〔%〕0.66のポリアリレートを製造した。

このポリアリレートを紡糸温度を390℃とした以外は実施例1と同様に紡糸した結果、得られた織維の破断強度は4.1g/dに過ぎなかった。

以上の各例の結果をまとめて第1表に示す。

なお、比較例3のコポリエステルは、熔融に不溶で〔%〕を測定できず、比較例2及び参考例2のコポリエステルは、非晶質で融点が測定されなかった。

また、比較例1では、極めて低強度の織維しか得られず、比較例3では、コポリエステルが高融点で汎用の溶融紡糸装置では紡糸できなかった。

#### (発明の効果)

本発明によれば、特に耐熱性と強度を要求される用途に使用される織維として極めて有用な高強度で高弾性率のポリエステル織維が提供され、具体的には、次のような効果が奏される。

- (1) 耐熱性と物理的、機械的強度に優れたポリエステル織維を得ることができる。
- (2) 織維成形性に優れ、特別の装置を必要とすることなく汎用の紡糸装置で紡糸できる。
- (3) 特に熱処理等の後処理を必要とせずに高強度で高弾性率の織維が得られる。
- (4) ポリエステルの側鎖にリン原子を有しているので、極めて難燃性に優れている。

特許出願人 日本エステル株式会社

代理人 児玉 雄三

出発モル比	PBA			BA			TMA/PA			織維強度			織維強度		
	PBA	BA	TMA	PBA	BA	TMA	PBA	BA	TMA	PBA	BA	TMA	PBA	BA	TMA
実施例1	2.5	0	0	7.5	100/0	5.32	303	227	177	17.0	65	14.4	452	38	38
実施例2	6	1	0	3	80/40	2.85	255	178	178	17.0	61	7.9	457	47	47
実施例3	5	1	1	3	80/40	1.70	312	187	187	17.0	62	8.5	407	—	—
実施例4	2	0	0	8	100/0	4.14	352	228	228	17.0	65	11.7	441	—	—
実施例5	5	0	0	5	80/20	1.98	255	219	219	17.0	60	7.4	388	38	38
実施例6	1	0	0	9	75/25	2.11	350	212	212	17.0	63	10.2	455	45	45
実施例7	2.5	0	0	7.5	90/10	5.32	300	188	188	17.0	64	20.6	637	63	63
実施例8	2.5	0	0	7.5	80/20	5.05	304	184	184	17.0	63	13.6	450	45	45
実施例9	1.5	0	1	7.5	100/0	4.77	312	179	179	17.0	60	11.8	457	—	—
実施例10	1	0	1	8	100/0	2.49	354	208	208	17.0	49	11.7	441	—	—
実施例11	12.5	0	0	7.5	90/10	0.88	265	183	183	17.0	50	6.3	257	—	—
実施例12	22.5	0	0	7.5	90/10	0.76	255	174	174	17.0	61	5.1	289	—	—
実施例13	22.5	0	0	7.5	90/10	0.55	255	178	178	17.0	58	5.1	198	—	—
比較例1	2.5	0	0	7.5	90/10	0.63	300	—	—	17.0	60	—	105	—	—
比較例2	9.9	0	0	0.1	90/10	0.73	—	168	168	17.0	76	1.0	264	—	—
比較例3	0.1	0	0	6.9	90/10	—	170	—	—	17.0	—	—	—	—	—
参考例1	NETT : 404	—	40	1	50	0.68	212	67	67	17.1	33	3.7	207	—	—
参考例2	TMA/PA	—BAK	—	ポリアリレート	0.63	—	171	171	171	17.0	34	4.1	255	—	—

#### 手続補正書(自発)

昭和61年3月/2日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

特願昭60-271959号

#### 2. 発明の名称

ポリエステル織維

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 愛知県西尾市日名北町4番地1

名称 日本エステル株式会社

代表取締役 鹿毛健三

#### 4. 代理人

住所 東京都文京区千石3-30-10

氏名 (6257) 児玉雄三



#### 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 検正の内容

(1) 明細書第11頁第5行及び第7行「o-スルホ無  
水安息香酸」を「o-スルホ安息香酸無水物」と  
訂正する。

(2) 同第20頁第1表を別紙のとおりに訂正する。

第 1 表

	仕込みモル比					構成の (%)	融点 ℃	熱変形 温度 ℃	UL94 級	耐寒 試験 101	強度 g/d	弾性率 g/d
	PMI	RS	HO	4HBA	TPA/IPA							
実施例1	2.5	0	0	7.5	100/0	5.32	303	217	V-0	65	14.4	453
実施例2	3	1	0	6	60/40	2.85	296	178	V-0	61	7.9	392
実施例3	4	0	1	5	60/40	1.20	312	197	V-0	62	8.5	407
実施例4	2	0	0	8	100/0	4.14	352	228	V-0	55	11.7	441
実施例5	5	0	0	5	80/20	1.98	285	219	V-0	60	7.4	385
実施例6	1	0	0	9	75/25	2.11	350	212	V-0	53	10.2	452
実施例7	2.5	0	0	7.5	90/10	5.32	300	188	V-0	64	20.6	645
実施例8	2.5	0	0	7.5	80/20	5.05	296	184	V-0	63	13.6	490
実施例9	1.5	0	1	7.5	100/0	4.77	312	179	V-0	60	11.8	465
実施例10	1	0	1	8	100/0	2.49	334	209	V-0	49	11.7	441
実施例11	b2.5	0	0	7.5	90/10	0.89	285	183	V-0	60	6.3	257
実施例12	c2.5	0	0	7.5	90/10	0.78	285	174	V-0	61	5.4	283
実施例13	d2.5	0	0	7.5	90/10	0.55	285	178	V-0	58	5.1	198
比較例1	2.5	0	0	7.5	90/10	0.46	300	—	V-0	60	—	105
比較例2	9.9	0	0	0.1	90/10	0.76	—	149	V-0	70	1.0	394
比較例3	0.1	0	0	9.9	90/10	—	>400	—	V-0	—	—	—
参考例1	BHET : 4HBA = 40 : 60					0.69	212	67	V-1	33	3.7	207
参考例2	TPA/IPA ~BA系 ポリアリレート					0.65	—	171	V-0	34	4.1	255